

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-69984

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/26			H 0 5 B 33/26	
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-348098	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月26日	(72) 発明者	小池 勝彦 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-156951	(72) 発明者	山▲崎▼ 文晴 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)6月18日	(72) 発明者	岡村 友之 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

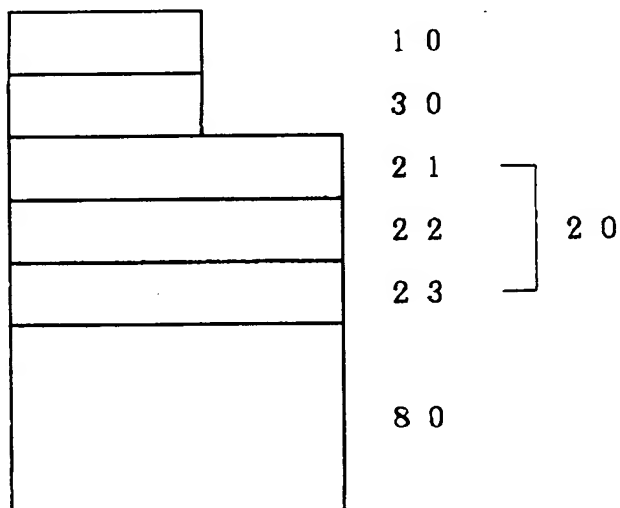
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 発光輝度が高く、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 透明な基体 (A) 80、陽極 (B) 20、有機化合物からなる発光層 (D) 30、及び陰極 (E) を A/B/D/E なる順序で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極 (B) 20 が、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層 (a) 23、金属薄膜層 (b) 22、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層 (c) 21 を a/b/c なる順序で形成した積層体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基体(A)、陽極(B)、有機化合物からなる発光層(D)、及び陰極(E)をA/B/D/Eなる順序で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極(B)が、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(c)をa/b/cなる順序で形成した積層体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 透明な基体(A)、陽極(B)、有機化合物からなる正孔輸送層(C)、有機化合物からなる発光層(D)、及び陰極(E)をA/B/C/D/Eなる順序で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極(B)が、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(c)をa/b/cなる順序で形成した積層体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 少なくとも実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(c)が、高酸素濃度雰囲気下でのスパッタリング法により形成された、非晶質膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 透明な基体(A)が、高分子成形体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 金属薄膜層(b)が、銀、銀と金の合金、銀と銅の合金または銀とパラジウムの合金からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電流の注入によって発光する有機物質のエレクトロルミネッセンスを利用した発光素子であり、かかる有機物質を陽極と陰極との間に層状に構成した発光層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子は、面状の発光素子が形成できるため液晶ディスプレイのバックライト、時計や携帯情報機器といった小型電子機器の照明用光源に広く利用されている。また、面状である形状を活かし、エレクトロルミネッセンス素子そのものを、フラットパネルディスプレイとして利用することも実用化されつつある。

【0003】エレクトロルミネッセンス素子には、発光層に硫化亜鉛や硫化ストロンチウム等を用いた、いわゆる無機エレクトロルミネッセンス素子と、発光層に有機物質を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子とがあ

る。無機エレクトロルミネッセンス素子が通常交流電界を印加して発光させるのに対し、有機エレクトロルミネッセンス素子は直流で発光するため、発光させるための駆動電源の選択が容易となる。

【0004】有機エレクトロルミネッセンス素子は、タング(Tang)とバンスリケ(Van Slyke)らの報告(アプライド・フィジクス・レターズ(Applied Physics Letters)、51巻、913ページ、1987年)以来、その豊富な材料数と分子レベルの合成技術で、安価な大画面カラー表示デバイスを実現するものとして注目され、その発光特性が検討されている。

【0005】有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が発光層内で再結合し、励起状態を経て発光する現象を利用するものである。発光層の発光材料によって様々な素子構成が検討されているが、基本的には強い蛍光を発する有機発光層を陽極と陰極の間に挟むことで素子が完成できる。さらに、発光の高効率化や安定駆動のためには、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、及び電子輸送層を設けたり、有機発光層へのゲスト分子をドーピングすることが有効とされている。

【0006】有機エレクトロルミネッセンス素子としては、(図1)に示すように、陰極10と陽極20との間に、有機化合物からなる発光層30、及び有機化合物からなる正孔輸送層40が積層された2層構成のものや、(図2)に示すように、陰極10と陽極20との間に、有機化合物からなる電子輸送層50、有機化合物からなる発光層30、及び有機化合物からなる正孔輸送層40が積層された3層構成のものが知られている(特開平2-216790号公報)。これらの有機エレクトロルミネッセンス素子は陽極20の外側に、これを支持するための透明な基体80が配置される。

【0007】正孔輸送層40は陽極から正孔を輸送する機能と電子をブロックする機能とを有し、電子輸送層50は陰極から電子を輸送する機能を有している。これら有機エレクトロルミネッセンス素子では、陰極10から注入された電子と陽極20から発光層30へ注入された正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放出する。放出された光は、透明陽極と透明な基体を透して外部へ取り出される。

【0008】陽極には通常、導電性と透明性とを兼ね備えている、インジウムとスズとの酸化物(Indium Tin Oxide:ITO)が用いられる。陰極には、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、インジウム(In)、銀(Ag)、あるいはこれらの合金、例えば、Mg-Al、Mg-Ag等が用いられる。陰極材料の重要な条件としては、効率良く電子を発光層へ導入するために仕事関数が小さいことであり、上記の材料はその条件を満たしている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述した有機エレクトロルミネッセンス素子は、他の発光素子では達成できなかった低電力駆動、高輝度、高効率発光を示す。しかし、素子を定電圧または定電流駆動すると電流が流れにくくなり、発光効率が経時に減少する問題がある。これは、他の発光素子に比較して顕著であり、素子が局部的に変色したり、全く発光しなくなるといった劣化が生じる。本発明者らが見いだしたところによると、この問題はITO膜の品質が良くないことが大きな理由であり、透明な基体に高分子成形体を用いた場合に顕著である。これは、ITOの成膜温度が高分子成形体の耐久温度によって制限されるため、成膜過程において、十分な温度がかけられず、高品質のITO膜が得られないためである。また、その場合、ITO膜の電気抵抗が十分低くならないため、正孔の注入効率がよくなく、高電圧で駆動しなければ高輝度発光を得ることができない。

【0010】本発明の目的は、有機エレクトロルミネッセンス素子において、高輝度発光を達成し、それを長時間にわたって維持するために、低電気抵抗かつ高品質の新規の陽極を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること、また、基体として高分子成形体を用いても、高輝度発光、発光耐久性に優れる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、有機エレクトロルミネッセンス素子の透明陽極に、インジウムとスズを主成分とする薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、インジウムとスズを主成分とする薄膜層(c)を順次積層した3層構成とすること及びインジウムとスズを主成分とする薄膜層(c)を特定の条件で形成することによって、長時間にわたって高輝度発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子が見いだした。

【0012】すなわち本発明は、(1) 透明な基体(A)、陽極(B)、有機化合物からなる発光層(D)、及び陰極(E)をA/B/D/Eなる順序で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極(B)が、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(c)をa/b/cなる順序で形成した積層体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、(2) 透明な基体(A)、陽極(B)、有機化合物からなる正孔輸送層(C)、有機化合物からなる発光層(D)、及び陰極(E)をA/B/C/D/Eなる順序で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極(B)が、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、実質的にインジウムとスズ

との酸化物からなる薄膜層(c)をa/b/cなる順序で形成した積層体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、(3) 少なくとも実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(c)が、高酸素濃度雰囲気下でのスパッタリング法により形成された、非晶質膜であることを特徴とする(1)または(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、(4) 透明な基体(A)が、高分子成形体であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、(5) 金属薄膜層(b)が、銀、銀と金の合金、銀と銅の合金または銀とパラジウムの合金からなることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

## 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極(B)が、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、実質的にインジウムとスズとの酸化物をからなる薄膜層(c)をa/b/cなる順序で形成した積層体からなるものであり、高輝度発光、発光耐久性に優れたものである。

【0014】本発明を添付図面でもって説明する。(図3)は本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。図中の10は陰極(E)、20は陽極(B)、30は有機化合物からなる発光層

(D)、80は透明な基体(A)、21は実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(c)、22は金属薄膜層(b)、23は実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)である。そして、陽極(B)は実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(c)がa/b/cなる積層体から成っている。また、(図4)に示したように、陽極(B)20と有機化合物からなる発光層(D)30との間に、有機化合物からなる正孔輸送層(C)40をいれてもよい。さらに、正孔を効率よく陽極(B)から正孔輸送層(C)へ注入するために陽極(B)と正孔輸送層(C)との間に正孔注入層をいれてもよい。

(図4)に示した有機エレクトロルミネッセンス素子では、発光層(D)が電子輸送の役割を果たしているが、電子輸送層を設け、正孔輸送層または電子輸送層に発光材をドーブしたり、正孔輸送層と電子輸送層との間に発光層を設けたりしても良い。更に、陰極から発光層または電子輸送層への電子の注入効率を上げるために陰極と発光層または電子輸送層との間に電子注入層を入れても良い。

【0015】陽極(B)は発光層(D)より発光した光を外に取り出すために透明な電極が用いられる。この陽極に用いられる透明な電極の条件としては、(1)正

10

20

30

40

50

孔を効率よく正孔輸送層、さらには発光層へ注入するために電気抵抗値が低いこと、(2) 発光層で発光した光を効率よく外部へ取り出すために可視光透過率が高いこと、(3) 寿命を長くするために、陽極と正孔輸送層との間に界面劣化が生じないこと、が挙げられる。

【0016】従来これらの条件を満足する電極として代表的な材料としては、インジウムとスズとの酸化物（以下、ITOという）が用いられてきた。ITOは通常、透明な板状のガラス表面に、真空蒸着法、あるいはイオンプレーティング法、あるいはスパッタリング法等により形成される。その成膜中には、電気抵抗値を低くするためにガラス基材を加熱することが一般的に行われている。有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極として要求される電気抵抗値は、その大きさや構成によっても異なるが、素子の耐久性を保つための電荷注入効率を考慮すると、例えば5cm×5cmの大きさでは、シート抵抗値で20Ω/□以下であることが必要とされ、より好ましくは10Ω/□、さらに好ましくは5Ω/□以下である。ITOの成膜時の基板温度を200℃以上にすることで、比抵抗 $2 \times 10^{-4}$  (Ωcm) 程度のITO膜を形成することができるので、ITO膜厚を200nm程度とすることで、シート抵抗値10Ω/□以下の電気抵抗値の低いITO薄膜を得ることができる。しかしながら、陽極には、透過率は70%以上が必要とされ、より好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上であるので、前述した膜厚200nm程度ITO膜では、十分な透過率を得ることができないのである。

【0017】また、ITO薄膜を支持するための基体としてはガラス板が用いられるのが一般的であるが、これを高分子成形体に代替する検討も行われている。ガラス板に比べて高分子成形体を基体とすると、(1) 割れない、(2) より薄くできる、(3) 曲げられる、(4) 軽い、等のガラス基体にはない特徴が得られる。しかしながら、高分子成形体を用いるとITO薄膜の成膜温度が基体の耐熱温度によって制限され、その耐熱温度は一般的には200℃以下であるため、十分に低いシート抵抗値を得られる成膜温度に設定することができない。

【0018】本発明者らは、比抵抗の低い金属薄膜層をITO薄膜で挟み込んだ積層体が、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極に必要な条件を満たすこと、さらにこのことが高分子成形体を支持体として用いる場合に特に有効であることを見いだしたのである。

【0019】すなわち、陽極を、ITO、金属薄膜層、ITOを順次積層した構成にすることにより、低い成膜温度でも十分に電気抵抗値の低い陽極が得られ、なおかつ有機化合物からなる発光層(D)や有機化合物からなる正孔輸送層(C)などの有機層に接するのは、従来から用いられているITOであるため正孔の注入には影響しない。金属薄膜層をITO薄膜で挟み込むのは、金属薄膜層の安定性向上と、金属薄膜層による可視光の反射

を抑制するためである。

【0020】本発明において金属薄膜層に用いることのできる材料としては、比抵抗が低く薄膜としたときの安定性が優れているものが好ましい。具体的な材料としては銀、金、銅、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、マンガン、クロム、モリブテン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、チタン、ジルコニウム、スカンジウム、イットリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、亜鉛等もしくは、それらの合金が挙げられる。中でも、銀、銀と金の合金、銀と銅の合金または銀とパラジウムの合金を用いると著しくシート抵抗が低く、高透過率で、さらには耐久性のある陽極を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られるので好ましく用いられる。合金の銀以外の成分の重量濃度としては、1~30%程度が好ましい。

【0021】金属薄膜層の厚さは、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極として必要とされるシート抵抗と可視光透過率とが得られる範囲に設定すればよい。使用する金属の材料によっても異なるが、その厚さは通常5nm~30nmである。厚さが薄すぎると電気抵抗値が陽極として使用できる値を超えてしまい、逆に厚すぎると可視光透過率が低下して透明性が損なわれるので好ましくない。

【0022】金属薄膜層を挟み込む、ITO層の厚さは、金属薄膜層の安定性が得られ、可視光の反射が抑制できる厚さに設定すればよい。その厚さは金属薄膜層の厚さによっても左右されるが、具体的には10nm~400nmである。厚さが薄すぎると金属薄膜層の安定性向上がみられず、逆に厚すぎると可視光透過率が低下したり、基体にフィルム状の高分子成形体を用いた場合には屈曲性が低下したりするので、いたずらに成膜時間をかけ該層を厚くするのは好ましくない。

【0023】ITO層の原子組成に特に制限はない。通常、酸化インジウム（化学式： $\text{In}_2\text{O}_3$ ）と酸化スズ（化学式： $\text{SnO}_2$ ）との重量比は、97:3~40:60程度である。

【0024】本発明における金属薄膜層、及びインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の形成方法は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の従来公知の手法によればよい。真空蒸着法は金属薄膜層を形成するのに適しており、所望の金属を蒸着源に使用し、抵抗加熱、電子ビーム加熱等により加熱蒸発させることで簡便に金属薄膜層を得ることができる。また、イオンプレーティング法では酸素プラズマ中で蒸着するため、原料にインジウムとスズとの合金、あるいはインジウムとスズとの酸化物を使用し、電子ビーム等で加熱蒸発させ、その酸化物からなる薄膜層を得ることができる。スパッタリング法を使用する場合には、ターゲットに所望の材料を使用し、スパッタリングガスにアルゴ

10

20

30

40

50

ン、ネオン等の不活性ガスを用いた直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法が使用できる。

【0025】ITO膜をスパッタリング法で形成する際には、電気抵抗値を低下させるために酸素ガスをスパッタリングガス中に混合する。ターゲットにインジウム・スズ合金、または酸化インジウム・酸化スズ焼結体のいずれを使用しても、適量の酸素ガスを混合することで、形成されたITO膜の電気抵抗値は最小値となる。この様子を(図5)に掲げる。基体にポリエチレンテレフタレートフィルム、ターゲットに $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$  (重量比80:20)、スパッタリングガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、酸素の混合量を変化させた時に形成されたITO膜の比抵抗の変化をプロットした図である。この場合は、アルゴン・酸素混合ガスの全圧力は0.266 Pa (2 mTorr) で、特に基体は加熱していない。このグラフから、比抵抗が最小の時の酸素分圧の割合は、0.004 Pa (0.03 mTorr) であることがわかる。

【0026】また、(図6)は同様の検討を別のスパッタリング装置を用いて行った結果である。基体にポリエチレンテレフタレートフィルム、ターゲットに $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$  (重量比80:20)、スパッタリングガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、酸素の混合量を変化させた時に形成されたITO膜の比抵抗の変化をプロットした図である。この場合は、アルゴン・酸素混合ガスの全圧力は0.6 Paで、特に基体は加熱していない。このグラフから、この形成条件では、3%のときが、最小の比抵抗を得られることがわかる。

【0027】本発明におけるITO膜は、通常行われる電気抵抗値が最小となる量の酸素ガスを混合してもよい。しかしながら、その場合、ITO膜中の酸化インジウムは通常、酸素欠損を含んでおり、 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$  となって、xだけ酸素が欠損した状態になっている。酸素欠損の多い状態では、そのITO層は、不安定であり、該層と接している有機層との間に劣化が生じ易い。そのため、該層の安定性を増し、界面での劣化を抑制するために、酸素欠損を少なくした方がよい。

【0028】本発明者らの検討したところによると、酸素欠損の少ないITO膜を得るためには、スパッタリングガスに混合させる酸素ガスの量を以下のように十分多

くする、すなわち「高酸素濃度雰囲気下」にすることが望ましいのである。本発明にいう、「高酸素濃度雰囲気下」とは、少なくとも最小の電気抵抗値の得られる酸素濃度よりも高い酸素濃度を有する雰囲気を意味する。高い酸素濃度の雰囲気下でスパッタリングして形成したITO膜は電気抵抗値は高くなるものの、高い安定性を有する非晶質膜ができることを見いだした。(図5)の場合では、ITO膜の最小の電気抵抗値、すなわち比抵抗は、酸素分圧が全圧に占める割合が3%の時最小であるので、「高酸素濃度雰囲気下」とは、その割合が3%を越える雰囲気をいう。それらの雰囲気下で形成したITO膜は、有機層との界面での劣化を抑制する効果が得られる。このとき、陽極全体の電気抵抗値に関しては、金属薄膜層との積層により十分に低い陽極が得られるため、ITO膜自体の電気抵抗値を低くする必要は特にない。

【0029】本発明においては少なくとも有機層に接するITO膜(c)は、非晶質であることが好ましい。ITO膜が結晶質となっていると電流分布にムラが生じ、電流が多く流れる部分からの劣化が、発光継続時の早い時期に生じてしまう。上記した「高酸素雰囲気下」での成膜では、成膜温度を高くしない限り、得られるITO膜は非晶質となることを見いだしたのである。ITO膜が結晶質となる成膜温度は、約200℃以上である。なお、透明な基体と接するITO膜(a)も、「高酸素濃度雰囲気下」での成膜でもよい。

【0030】ここで「非晶質」とは、ITO膜を $\theta-2\theta$ 法により測定したX線回折(X-ray Diffraction: XRD)パターンに、 $\theta-2\theta=30^\circ \sim 31^\circ$  に $\text{In}_2\text{O}_3$  (222)ピーク、あるいは $\theta-2\theta=35^\circ \sim 36^\circ$  に $\text{In}_2\text{O}_3$  (400)ピークが観察されない膜、を意味する。ここで(222)及び(400)は結晶学でいう面指数を表す。結晶質、及び非晶質のITO膜のXRDパターンを(図7)に掲げる(CuK $\alpha$ 線で測定)。ここでは基体にガラス板を用い、結晶質のITO膜は成膜温度250℃、非晶質のITO膜は室温で成膜したものである。またITO膜の厚さはいずれも50 nmである。

【0031】有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、及び陰極に使用する材料は、従来公知の材料を使用できる。これらについては例えば「電子材料: 1996年2月号、22頁～26頁」に詳細に記載されている。

【0032】それぞれの層に使用できる材料を具体的に挙げれば、

(1) 有機化合物からなる正孔輸送層

・ジアミン系の化合物は、正孔輸送能に優れるため、その多くを正孔輸送層として用いることができる。中でも、特にN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(略称: TPD)は、正孔輸送能に優れ、広く正孔輸送材として使われている。

【0033】(2) 有機化合物からなる発光層  
低分子系

・アルミニウムキノリノール錯体(8-ハイドロキシキノリン アルミニウム)(略称: Alq<sub>3</sub>)

・1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエン (略称: P P C P)

・2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (略称: P B D)

・N, N'-ビス(2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 4, 9, 10-ペリレンジカルボキシイミド (略称: B P P C)

共役高分子系

・ポリパラフェニレンビニレン (略称: P P V)

・ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルエキソキシ)-1, 4-パラフェニレンビニレン (略称: M E H-P P V)

・ポリ(3-アルキルチオフェン) (略称: P A T)

・ポリ(9, 9-ジアアルキシルフルオレン) (略称: P D A F)

・ポリ(パラフェニレン) (略称: P P P)

高分子分散系

・ポリ(N-ビニルカルバゾール) (略称: P V K)

・2, 5-ビス(5-tert-ブチル-2, 5-ベンゾオキサゾール)チオフェン (略称: B B O T)

・ジンク ビス-ベンゾチアゾール フェノレート (略称: Z n B T Z)

【0034】(3)陰極

・マグネシウムと銀の合金

・マグネシウムとアルミニウムの合金等がある。これらの層の形成は、従来公知の真空蒸着法やイオン化蒸着法等の物理気相成長法や、適当な溶媒に所望の材料を分散させ、スピンコート等の手法で塗布した後乾燥させる湿式法等によればよい。これらの層の厚さは、(1)正孔輸送層: 30 nm~200 nm、(2)発光層: 30 nm~200 nm、(3)陰極: 5 nm~500 nm程度である。また、発光効率をさらに向上させるために発光層と陰極との間に適当な電子輸送層を挿入してもよい。

【0035】本発明において透明な基体は、可視光の領域で透明であれば特に制限されない。具体的には、ガラスと高分子成形体が好適に使用できる。高分子成形体を用いた場合には前述したように、割れない、軽い、薄い、屈曲可能といった利点を有するので特に好適に使用できる。

【0036】好ましい高分子成形体を例示すれば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリカーボネート(PC)、ポリプロピレン(PP)、ポリイミド、アクリル等が挙げられる。これら高分子基体は透明導電層を形成する面がある程度平滑であれば、板状であってもフィルム状であってもよい。板状の高分子基体は寸法安定性と機械的強度に優れているため特にそれが要求される場合には好適に使用できる。また高分子フィルムは可撓性を有しており透明導電

層をロールツロール法で連続的に形成することができるため、これを使用した場合には効率よく透明導電性基体を生産できる故にこれもまた好適に使用できる。この場合フィルムの厚さは通常10~250 μmのものが用いられる。フィルムの厚さが10 μm以下では、基材としての機械的強度に不足し、250 μm以上では可撓性が不足するためフィルムをロールで巻きとって利用するのに適さない。

【0037】これら基体には、その表面に予めスパッタリング処理、コロナ処理、火炎処理、紫外線照射、電子線照射などのエッチング処理や、下塗り処理を施してこの上に形成される薄膜層の上記フィルムに対する密着性を向上させる処理を施してもよい。また、薄膜層を成膜する前に、必要に応じて溶剤洗浄や超音波洗浄などの防塵処理を施してもよい。

【0038】なお、本発明のように別種の元素からなる薄膜層を積層した場合、その界面は明確に区別されるものではなく、通常相互拡散を生じている。しかしながら、そのような相互拡散が生じて、それは通常性能には影響しない範囲である。

【0039】また、基体と薄膜層との密着力、もしくは薄膜層間の密着力を向上させるために適当な中間層をさらに性能を損なわない範囲で層間に挿入してもよい。また、耐擦傷性を向上させたり、水蒸気バリア性を向上させるために、性能が損なわれない範囲で積層構成を形成する主面とは逆側の基体の面に、適当なハードコート層等を形成してもよい。

【0040】上記の方法により得られた透明導電性フィルムを、耐環境性を向上させるために、熱処理(アニーリング)を施してもよい。熱処理温度は通常、100~250℃程度である。

【0041】上記の方法により形成した透明導電層の原子組成は、オージェ電子分光法(AES)、誘導結合プラズマ法(ICP)、ラザフォード後方散乱法(RBS)等により測定できる。またこれらの膜厚は、オージェ電子分光の深さ方向観察、透過型電子顕微鏡による断面観察等により測定できる。

【0042】

【実施例】つぎに、本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例1) 透明基体にポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テترونO(商標名)厚さ100 μm)を使用し、その一方の主面に、以下の形成条件により、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層[40 nm]/銀薄膜層[10 nm]/インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層[40 nm](以上までが陽極)/ジアミン層[60 nm](有機化合物からなる正孔輸送層)/アルミニウムキノリノール錯体(略称: Alq<sub>3</sub>)層[30 nm](有機化合物からなる発光層)/マグネシウム・銀合金層[80 nm](陰極)を順次



積層し、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。尚、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折で評価したところ、非晶質であった。

#### 【0043】・形成方法

(1) インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層

- ・手法：マグネトロン直流スパッタリング法
- ・ターゲット： $\text{In}_2\text{O}_3$ ： $\text{SnO}_2$ （重量比80：20）焼結体
- ・スパッタリングガス：アルゴン：酸素〔圧力比0.259Pa（1.15mTorr）：0.007Pa（0.05mTorr）〕混合ガス〔本発明における高酸素濃度雰囲気下〕

・成膜速度：10nm/min

(2) 銀薄膜層

- ・手法：マグネトロン直流スパッタリング法
- ・ターゲット：銀（純度99.9%）
- ・スパッタリングガス：アルゴン〔圧力0.266Pa（2mTorr）〕
- ・成膜速度：20nm/min

(3) ジアミン層

- ・手法：真空加熱蒸着法
- ・蒸着源：ジアミン
- ・成膜速度：120nm/min

(4) アルミニウムキノリノール錯体層

- ・手法：真空加熱蒸着法
- ・蒸着源：アルミニウムキノリノール錯体
- ・成膜速度：120nm/min
- (5) マグネシウム・銀合金層
- ・手法：真空加熱蒸着法
- ・蒸着源：マグネシウム、銀の二元蒸着源
- ・成膜速度：200nm/min

なお、それぞれの層の厚さは成膜時間を制御することで変化させた。

【0044】（実施例2）インジウムとスズとの酸化物層を形成するのに、スパッタリングガスに、アルゴン・酸素〔圧力比0.253Pa（1.90mTorr）：0.013Pa（0.10mTorr）〕混合ガス〔本発明における高酸素濃度雰囲気下〕を用いた以外は実施\*

表1

\* 例1と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。尚、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折で評価したところ、非晶質であった。

【0045】（実施例3）インジウムとスズとの酸化物層を形成するのに、スパッタリングガスに、アルゴン・酸素〔圧力比0.262Pa（1.97mTorr）：0.004Pa（0.03mTorr）〕混合ガスを用いた以外は、実施例1と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。尚、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折で評価したところ、非晶質であった。

【0046】（比較例1）積層構成を、インジウムとスズとの酸化物層〔80nm〕陽極／ジアミン層〔60nm〕（有機化合物からなる正孔輸送層）／アルミニウムキノリノール錯体（略称：Alq<sub>3</sub>）層〔30nm〕（有機化合物からなる発光層）／マグネシウム・銀合金層〔80nm〕（陰極）とし、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層のスパッタリングガスを、抵抗率が最も小さくなる条件（アルゴン・酸素〔圧力比0.262Pa（1.97mTorr）：0.004Pa（0.03mTorr）〕とした以外は実施例1と同じ手法で有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0047】上記の如く作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の性能を以下の手法により評価した。

(1) 発光輝度

陽極と陰極との間に10Vの直流電圧を印加し有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させ、発光輝度をミノルタ（株）製の輝度計：LS-110で測定した。

(2) 発光耐久性

室温40℃、相対湿度80%の雰囲気中で、陽極と陰極との間に10Vの直流電圧を印加し有機エレクトロルミネッセンス素子を発光を継続した。発光輝度が初期輝度の1/2となる時間を発光輝度の半減時間とし、その素子の寿命とした。以上の結果を（表1）に掲げる。

【0048】

【表1】

	初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	半減時間 (hour)
実施例1	550	9000
実施例2	480	12000
実施例3	600	5000
比較例1	190	500

【0049】（表1）より本発明品の有機エレクトロルミネッセンス素子は、初期輝度が高く、輝度半減時間も

50

長い耐久性に優れたものであることがわかる。また、実施例1、2のごとく、少なくとも有機層と接する、イン

ジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層を、高酸素濃度雰囲気下で形成した安定な非晶質膜とすることにより、より耐久性の優れたものが得られることがわかる。

【0050】(実施例4) 透明基体にポリエチレンテレフタレートフィルム〔帝人(株)製HSA(商標名)厚さ125 $\mu$ m〕を使用し、その一方の主面に、以下の形成条件により、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層〔40nm〕／銀薄膜層〔10nm〕／インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層〔40nm〕(以上までが陽極)／TPD層〔75nm〕(有機化合物からなる正孔輸送層)／アルミニウムキノリノール錯体(略称: Alq<sub>3</sub>)層〔60nm〕(有機化合物からなる発光層)／マグネシウム・銀合金層〔80nm〕(陰極)を順次積層し、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。なお、陽極はシート抵抗5 $\Omega$ /□、透過率90%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

#### 【0051】・形成方法

(1) インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層

・手法: マグネトロン直流スパッタリング法  
・ターゲット: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub>(重量比80:20)焼結体

・スパッタリングガス: アルゴン:酸素(全圧0.6Paに対する酸素分圧の割合3%)混合ガス  
・成膜速度: 15nm/min

(2) 銀薄膜層

・手法: マグネトロン直流スパッタリング法  
・ターゲット: 銀(純度99.9%)  
・スパッタリングガス: アルゴン(圧力0.6Pa)  
・成膜速度: 16nm/min

(3) TPD層

・手法: 真空加熱蒸着法  
・蒸着源: TPD  
・成膜速度: 0.3nm/min

(4) アルミニウムキノリノール錯体層

・手法: 真空加熱蒸着法  
・蒸着源: アルミニウムキノリノール錯体  
・成膜速度: 0.3nm/min

(5) マグネシウム・銀合金層

・手法: 真空加熱蒸着法  
・蒸着源: マグネシウム、銀の二元蒸着源  
・成膜速度: 1nm/min

なお、それぞれの層の厚さは成膜時間を制御することで変化させた。

【0052】(実施例5) インジウムとスズとの酸化物層を形成するのに、スパッタリングガスに、アルゴン・酸素(全圧0.6Paに対する酸素分圧の割合4%)混合ガス〔本発明における高酸素濃度雰囲気下〕を用いた以外は実施例1と同じ手法により有機エレクトロルミネ

ッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗6 $\Omega$ /□、透過率87%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0053】(実施例6) インジウムとスズとの酸化物層を形成するのに、スパッタリングガスに、アルゴン・酸素(全圧0.6Paに対する酸素分圧の割合5%)混合ガス〔本発明における高酸素濃度雰囲気下〕を用いた以外は実施例1と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗8 $\Omega$ /□、透過率82%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0054】(実施例7) 銀薄膜層の代わりに銀-金(重量比95:5)合金を用いた、成膜速度を18nm/minにした以外は実施例4と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗8 $\Omega$ /□、透過率88%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0055】(実施例8) 銀薄膜層の代わりに銀-金(重量比95:5)合金を用いた、成膜速度を18nm/minにした以外は実施例5と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗9 $\Omega$ /□、透過率87%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0056】(実施例9) 銀薄膜層の代わりに銀-金(重量比95:5)合金を用いた、成膜速度を18nm/minにした以外は実施例6と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗11 $\Omega$ /□、透過率85%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0057】(実施例10) 銀薄膜層の代わりに銀-銅(重量比90:10)合金を用いた、成膜速度を20nm/minにした以外は実施例4と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗13 $\Omega$ /□、透過率79%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0058】(実施例11) 銀薄膜層の代わりに銀-銅(重量比90:10)合金を用いた、成膜速度を20nm/minにした以外は実施例5と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗14 $\Omega$ /□、透過率78%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0059】(実施例12) 銀薄膜層の代わりに銀-銅(重量比90:10)合金を用いた、成膜速度を20n



m/minにした以外は実施例6と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗16Ω/□、透過率78%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0060】(実施例13) 銀薄膜層の替わりに銀-パラジウム(重量比95:5)合金を用いた、成膜速度を19nm/minにした以外は実施例4と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗9Ω/□、透過率77%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0061】(実施例14) 銀薄膜層の替わりに銀-パラジウム(重量比95:5)合金を用いた、成膜速度を19nm/minにした以外は実施例5と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗10Ω/□、透過率77%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であった。

【0062】(実施例15) 銀薄膜層の替わりに銀-パラジウム(重量比95:5)合金を用いた、成膜速度を19nm/minにした以外は実施例6と同じ手法により有機エレクトロルミネッセンス発光体を作製した。なお、陽極はシート抵抗11Ω/□、透過率76%であり、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の結晶性をX線回折によって評価したところ、非晶質であっ

\*た。

【0063】(比較例2) 積層構成を、インジウムとスズとの酸化物層[80nm](陽極)/TPD層[75nm](有機化合物からなる正孔輸送層)/アルミニウムキノリノール錯体(略称:Alq<sub>3</sub>)層[65nm](有機化合物からなる発光層)/マグネシウム・銀合金層[80nm](陰極)とした以外は実施例1と同じ手法で有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。なお、陽極はシート抵抗61Ω/□、透過率91%であった。

【0064】上記の如く作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の性能を以下の手法により評価した。

#### (1) 発光輝度

陽極と陰極との間に電流密度が10mA/cm<sup>2</sup>となるように直流電圧を印加し有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させ、発光輝度をミノルタ(株)製の輝度計:LS-110で測定した。

#### (2) 発光耐久性

室温40℃、相対湿度80%の雰囲気中で、陽極と陰極との間に電流密度が10mA/cm<sup>2</sup>となるように直流電圧を印加し有機エレクトロルミネッセンス素子を発光を継続した。発光輝度が初期輝度の1/2となる時間を発光輝度の半減時間とし、その素子の寿命とした。以上の結果を(表2)及び(表3)に掲げる。

【0065】

【表2】

表2

	初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	シート抵抗 (Ω/□)
実施例4	5000	5
実施例5	4000	6
実施例6	3500	8
実施例7	4000	8
実施例8	3000	9
実施例9	2000	11
実施例10	2500	13
実施例11	2000	14
実施例12	1500	16
実施例13	3000	9
実施例14	2500	10
実施例15	2000	11
比較例2	160	61

【0066】

【表3】

表 3

	半減時間 (hour)	酸素分圧の割合 (%)
実施例 4	300	3
実施例 5	500	4
実施例 6	700	5
実施例 7	900	3
実施例 8	1000	4
実施例 9	1100	5
実施例 10	1000	3
実施例 11	1100	4
実施例 12	1300	5
実施例 13	1000	3
実施例 14	1200	4
実施例 15	1300	5
比較例 2	300	3

【0067】(表2)より、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は初期輝度が高いことが分かる。また、(表3)より、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、輝度半減時間も長い耐久性に優れたものであることが分かる。特に、(表2)、(表3)より、金属薄膜層に銀を用いた場合は、初期輝度の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が、銀と金の合金を用いた場合は、初期輝度及び発光耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が、そして、銀と銅の合金または銀とパラジウムの合金を用いることによって、特に発光耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られたことがわかる。

【0068】

【発明の効果】本発明においては有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極に、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)、金属薄膜層(b)、実質的にインジウムとスズとの酸化物をからなる薄膜層

(c)をa/b/cなる順序で形成した積層体とすることで、高分子成形体を基体とした場合においても初期輝度が高く発光耐久性にも優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0069】また、インジウムとスズの酸化物層を形成する時のスパッタリングガスを、アルゴンガスに含有させる酸素の濃度を増加させた高酸素濃度雰囲気下にするにより、より発光耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図

【図2】有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図

【図3】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図

【図4】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図

【図5】スパッタリングにより作製したITO膜の比抵抗と、スパッタリングガス酸素濃度との関係を示すグラフ

【図6】スパッタリングにより作製したITO膜の比抵抗と、スパッタリングガス酸素濃度との関係を示すグラフ

【図7】非晶質のITO膜と結晶質のITO膜のX線回折パターン図

【符号の説明】

10 陰極

20 陽極

21 インジウムとスズの酸化物からなる薄膜層(c)

22 金属薄膜層(b)

23 インジウムとスズの酸化物からなる薄膜層(a)

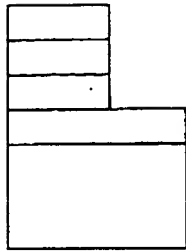
30 有機化合物からなる発光層

40 有機化合物からなる正孔輸送層

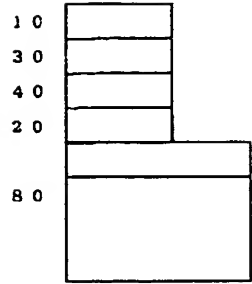
50 有機化合物からなる電子輸送層

80 透明な基体

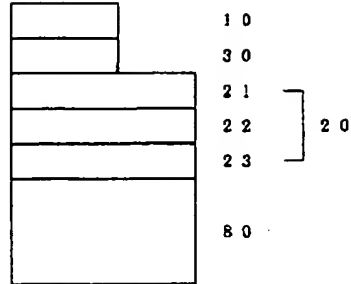
【図1】



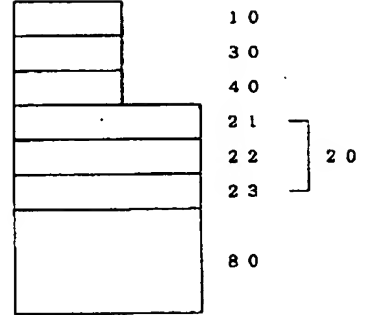
【図2】



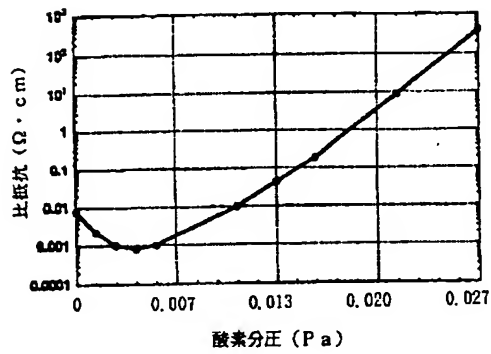
【図3】



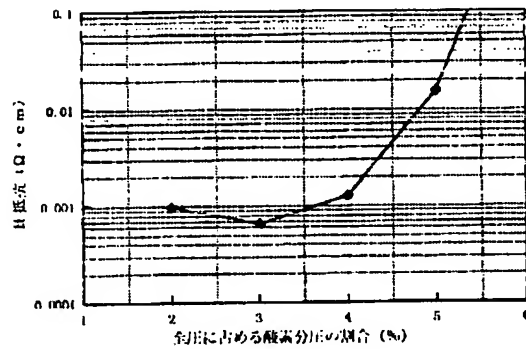
【図4】



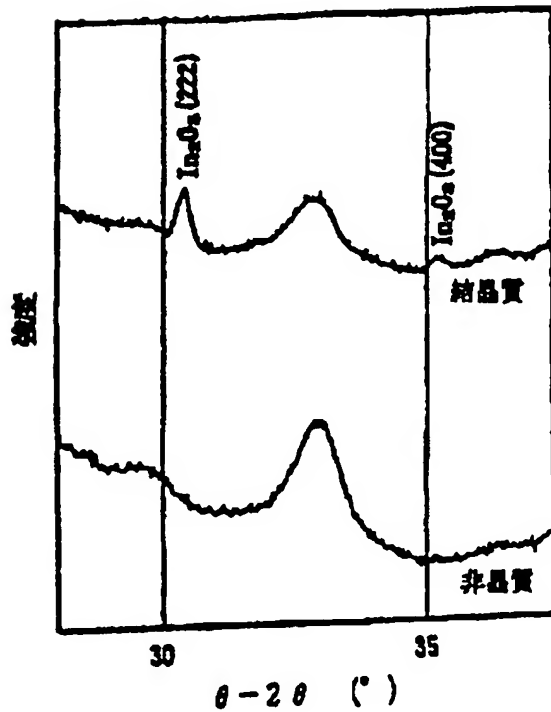
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 福田 伸  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-069984

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

-----

(51)Int.Cl. H05B 33/26

H01L 33/00

-----

(21)Application number : 08-348098 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM

IND LTD

(22)Date of filing : 26.12.1996 (72)Inventor : KOIKE KATSUHIKO

YAMAZAKI FUMIHARU

OKAMURA TOMOYUKI

FUKUDA SHIN

---

(30)Priority

Priority number : 08156951

Priority date : 18.06.1996

Priority country : JP

---

(54) ORGANIC ELECTRO-LUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve intense luminescence and maintain it for a long period of time by having an anode with a three-layer structure laminated by a film layer whose main component is In and Sn, a metal film layer, and another film layer whose main component is In and Sn.

SOLUTION: This organic electro-luminescence element is formed by laminating



a luminescence layer 30 and an anode 10 made of translucent base body 80, an anode 20, and an organic compound in order of the base body 80, anode 20, luminescence layer 30, and cathode 10. In this case, the anode 20 is a laminate body forming a film layer 23 substantially made of an oxide including In and Sn, a metal film layer 22, and another film layer 21 substantially made of an oxide including In and Sn in order of film layer 23, metal film layer 22, and film layer 21.

-----  
LEGAL STATUS [Date of request for examination] 21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JP0 and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In a transparent base (A), an anode plate (B), the luminous layer (D) that consists of an organic compound, and the organic electroluminescent element which formed cathode (E) in the sequence E [ A/B/D/] Becoming The organic electroluminescent element characterized by being the layered product formed in the becoming sequence a/b/c about the thin film layer (a) which an anode plate (B) becomes from the oxide of an indium and tin substantially, a metal thin film layer (b), and the thin film layer (c) which consists of oxide of an indium and tin substantially.

[Claim 2] In a transparent base (A), an anode plate (B), the electron hole

transportation layer (C) that consists of an organic compound, the luminous layer (D) which consists of an organic compound, and the organic electroluminescent element which formed cathode (E) in the sequence which becomes A/B/C/D/E. The organic electroluminescent element characterized by being the layered product formed in the becoming sequence a/b/c about the thin film layer (a) which an anode plate (B) becomes from the oxide of an indium and tin substantially, a metal thin film layer (b), and the thin film layer (c) which consists of oxide of an indium and tin substantially.

[Claim 3] The organic electroluminescent element according to claim 1 or 2 characterized by the thin film layer (c) which consists of an oxide of an indium and tin substantially at least being the amorphous film formed by the sputtering method under a hyperoxia concentration ambient atmosphere.

[Claim 4] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 3 to which a transparent base (A) is characterized by being a macromolecule Plastic solid.

[Claim 5] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 4 characterized by a metal thin film layer (b) consisting of an alloy of silver, silver, a golden alloy and silver, and copper, or silver and the alloy of palladium.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a light emitting device using the electroluminescence of the organic substance which emits light by impregnation of a current, and relates to an organic electroluminescent element equipped with the luminous layer which constituted this organic substance in the shape of a layer between an anode plate and cathode.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an electroluminescent element can form a field-like light emitting device, it is widely used for the light source for lighting of small electronic equipment called the back light, clock, and portable information device of a liquid crystal display. Moreover, taking advantage of the configuration which is a field-like, using the electroluminescent element itself as a flat-panel display is also being put in practical use.

[0003] There are the so-called inorganic electroluminescent element which used zinc sulfide, a strontium sulfide, etc. for the luminous layer, and an organic electroluminescent element which used the organic substance for the luminous layer as electroluminescent element. Since an organic electroluminescent

element emits light by direct current to an inorganic electroluminescent element impressing alternating current electric field, and making it usually emit light, selection of the drive power source for making light emit becomes easy.

[0004] An organic electroluminescent element attracts attention as what has been the synthetic technique of the abundant numbers of ingredients and molecular level, and has realized the cheap big screen color display device since [ of tongue (Tang), van SURIKE and others (VanSlyke) ] a report (applied FIJIKUSU Letters (Applied Physics Letters), 51 volumes, 913 pages, 1987), and the luminescence property is examined.

[0005] The electron poured in from the electron hole and cathode which were poured in from the anode plate recombines an organic electroluminescent element within a luminous layer, and it uses the phenomenon which emits light through an excitation state. Although various component configurations are considered by the luminescent material of a luminous layer, a component can be completed by inserting the organic luminous layer which emits strong fluorescence fundamentally between an anode plate and cathode. Furthermore, for efficient-izing of luminescence, or a stable drive, a hole injection layer, an electron hole transportation layer, an electronic injection layer, and an electronic transportation layer are prepared, or to dope the guest molecule to an organic luminous layer is confirmed.

[0006] As an organic electroluminescent element As are shown in ( drawing 1 ) and it is shown in the thing of the two-layer configuration to which the laminating of the luminous layer 30 which consists of an organic compound between cathode 10 and an anode plate 20, and the electron hole transportation layer 40 which consists of an organic compound was carried out, and ( drawing 2 ) The thing of 3 lamination to which the laminating of the electronic transportation layer 50 which consists of an organic compound between cathode 10 and an anode plate 20, the luminous layer 30 which consists of an organic compound, and the electron hole transportation layer 40 which consists of an organic compound was carried out is known (JP,2-216790,A). The transparent base 80 for these organic electroluminescent elements to support this on the outside of an anode plate 20 is arranged.

[0007] The electron hole transportation layer 40 has the function to convey an electron hole from an anode plate, and the function which blocks an electron, and the electronic transportation layer 50 has the function to convey an electron from cathode. By these organic electroluminescent element, an exciton arises by the recombination of the electron poured in from cathode 10, and the electron hole poured in from the anode plate 20 to the luminous layer 30, and light is emitted in the process in which this exciton carries out radiation deactivation. The emitted light spaces a transparence anode plate and a transparent base,



and is taken out outside.

[0008] The oxide (Indium Tin Oxide:ITO) of the indium and tin which combine conductivity and transparency is usually used for an anode plate. Aluminum (aluminum), magnesium (Mg), an indium (In), silver (Ag) or these alloys, for example, Mg-aluminum, Mg-Ag, etc. are used for cathode. In order to introduce an electron to a luminous layer efficiently as important conditions for a cathode material, it is that a work function is small, and the above-mentioned ingredient fulfills the condition.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The organic electroluminescent element mentioned above shows the low power drive which was not able to be attained, high brightness, and efficient luminescence by other light emitting devices. However, about a component, when a constant current drive is carried out, there is a constant voltage or a problem which a current stops being able to flow easily, and luminous efficiency passes, and sometimes decreases. Degradation of being remarkable as compared with other light emitting devices, and a component not discoloring locally or stopping emitting light at all produces this. According to the place which this invention persons found out, it is a big reason that the quality of the ITO film is not good, and this problem is remarkable when a macromolecule Plastic solid is used for a transparent base. Since the

membrane formation temperature of ITO is restricted by the durable temperature of a macromolecule Plastic solid, this is because sufficient temperature is not applied and the ITO film of high quality is not obtained in a membrane formation process. Moreover, since the electric resistance of the ITO film does not become sufficiently low in that case, if the injection efficiency of an electron hole does not often drive by the high voltage, high brightness luminescence cannot be obtained.

[0010] In an organic electroluminescent element, in order to attain high brightness luminescence and to maintain it over long duration, even if a macromolecule Plastic solid is used for the purpose of this invention as offering the organic electroluminescent element equipped with low electric resistance and the new anode plate of high quality, and a base, it is offering the organic electroluminescent element which is excellent in high brightness luminescence and luminescence endurance.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly in order that this invention persons might solve the above-mentioned problem, The thin film layer which uses an indium and tin as a principal component in the transparence anode plate of an organic electroluminescent element (a), By forming the thin film layer (c) which uses as a

principal component to consider as 3 lamination which carried out the laminating of a metal thin film layer (b) and the thin film layer (c) which uses an indium and tin as a principal component one by one and an indium, and tin on condition that specification It found out that the organic electroluminescent element which can obtain high brightness luminescence over a long time was obtained.

[0012] Namely, this invention (1) In a transparent base (A), an anode plate (B), the luminous layer (D) that consists of an organic compound, and the organic electroluminescent element which formed cathode (E) in the sequence E [ A/B/D/] Becoming The thin film layer which an anode plate (B) becomes from the oxide of an indium and tin substantially (a), A metal thin film layer (b) and the thin film layer (c) which consists of an oxide of an indium and tin substantially a/b/c The organic electroluminescent element characterized by being the layered product formed in the becoming sequence, (2) In a transparent base (A), an anode plate (B), the electron hole transportation layer (C) that consists of an organic compound, the luminous layer (D) which consists of an organic compound, and the organic electroluminescent element which formed cathode (E) in the sequence which becomes A/B/C/D/E The thin film layer which an anode plate (B) becomes from the oxide of an indium and tin substantially (a), A metal thin film layer (b) and the thin film layer (c) which consists of an oxide of an indium and tin substantially a/b/c The organic electroluminescent element

characterized by being the layered product formed in the becoming sequence,

(3) The thin film layer (c) which consists of an oxide of an indium and tin substantially at least (1) characterized by being the amorphous film formed by the sputtering method under a hyperoxia concentration ambient atmosphere, or an organic electroluminescent element given in (2), (4) An organic electroluminescent element given in either of (1) - (3) to which a transparent base (A) is characterized by being a macromolecule Plastic solid, (5) A metal thin film layer (b) is an organic electroluminescent element given in either of (1) - (4) characterized by consisting of an alloy of silver, silver, a golden alloy and silver, and copper, or silver and the alloy of palladium.

[0013]

[Embodiment of the Invention] the thin film layer (a) which, as for the organic electroluminescent element of this invention, an anode plate (B) becomes from the oxide of an indium and tin substantially, and a metal thin film layer (b) -- substantial -- the oxide of an indium and tin -- since -- the becoming thin film layer (c) -- a/b/c -- it consists of a layered product formed in sequence, and excels in high brightness luminescence and luminescence endurance.

[0014] It is explained that an accompanying drawing is also about this invention.

( Drawing 3 ) is the sectional view showing an example of the organic electroluminescent element of this invention. The luminous layer (D) which ten in

drawing becomes in cathode (E), and an anode plate (B) and 30 become from  
an organic compound in 20, a base (A) with transparent 80, the thin film layer (c)  
which 21 becomes from the oxide of an indium and tin substantially, and 22 are  
a metal thin film layer (b) and a thin film layer (a) which 23 becomes from the  
oxide of an indium and tin substantially. And the anode plate (B) consists of the  
layered product which the thin film layer (a) which consists of oxide of an indium  
and tin substantially, a metal thin film layer (b), and the thin film layer (c) which  
consists of oxide of an indium and tin substantially become a/b/c. moreover -- (--  
drawing 4 --) -- having been shown -- as -- an anode plate -- (-- B --) -- 20 -- an  
organic compound -- from -- becoming -- a luminous layer -- (-- D --) -- 30 --  
between -- an organic compound -- from -- becoming -- an electron hole --  
transportation -- a layer -- (-- C --) -- 40 -- you may put in . Furthermore, in order  
to pour in an electron hole from an anode plate (B) to an electron hole  
transportation layer (C) efficiently, a hole injection layer may be put in between  
an anode plate (B) and an electron hole transportation layer (C). In the organic  
electroluminescent element shown in ( drawing 4 ), although the luminous layer  
(D) has played the role of electronic transportation, an electronic transportation  
layer is prepared, luminescence material may be doped in an electron hole  
transportation layer or an electronic transportation layer, or a luminous layer may  
be prepared between an electron hole transportation layer and an electronic

transportation layer. Furthermore, in order to gather the injection efficiency of the electron from cathode to a luminous layer or an electronic transportation layer, an electronic injection layer may be put in between cathode, a luminous layer, or an electronic transportation layer.

[0015] A transparent electrode is used in order that an anode plate (B) may take out outside the light which emitted light from the luminous layer (D). In order to lengthen that light permeability is high in order to take out efficiently the light which emitted light in (1) electron hole as conditions for the transparent electrode used for this anode plate by that an electric resistance value is efficiently low in order to pour in to a luminous layer further, an electron hole transportation layer and, and (2) luminous layers to the exterior, and (3) lives, arising [ interface degradation ] \*\* is mentioned between an anode plate and an electron hole transportation layer.

[0016] The oxide (henceforth ITO) of an indium and tin has been used as an ingredient typical as an electrode with which are conventionally satisfied of these conditions. ITO is usually formed in a transparent tabular glass front face by vacuum evaporation technique, the ion plating method, or the sputtering method. During the membrane formation, in order to make an electric resistance value low, generally heating a glass base material is performed. Although the electric resistance value demanded as an anode plate of an organic electroluminescent



element changes also with the magnitude and configurations, when the charge injection efficiency for maintaining the endurance of a component is taken into consideration, for example in 5cmx5cm magnitude, it is needed with sheet resistance that they are below 20ohms / \*\*, and they are below 5ohms / \*\* preferably [ it is more desirable and ] to 10ohm/\*\*, and a pan. Since the ITO film of specific resistance  $2 \times 10^{-4}$  (ohmcm) extent can be formed by making substrate temperature at the time of membrane formation of ITO into 200 degrees C or more, an ITO thin film with the low electric resistance value below the sheet resistance of 10ohms / \*\* can be obtained by setting ITO thickness to about 200nm. However, in an anode plate, 70% or more is needed, and more preferably, 75% or more, since permeability is 80% or more still more preferably, it cannot obtain permeability sufficient by the ITO film about 200nm of thickness mentioned above.

[0017] Moreover, although it is common that a glass plate is used as a base for supporting an ITO thin film, examination which substitutes a macromolecule Plastic solid for this is also performed. (4) which will be (3) (1) 3 [ which is made more thinly than (2) not breaking ] bent if a macromolecule Plastic solid is used as a base compared with a glass plate -- it is light -- the description which is not in the glass base of \*\* is acquired. However, if a macromolecule Plastic solid is used, the membrane formation temperature of an ITO thin film will be restricted

by the heat-resistant temperature of a base, and generally, since the heat-resistant temperature is 200 degrees C or less, it cannot be set as the membrane formation temperature which can acquire sheet resistance low enough.

[0018] this invention persons found out that the layered product which put the low metal thin film layer of specific resistance with the ITO thin film fulfills conditions required for the anode plate of an organic electroluminescent element, and that it was effective especially when this uses a macromolecule Plastic solid as a base material further.

[0019] that is, the anode plate where an electric resistance value is fully low obtains also at low membrane formation temperature by making an anode plate ITO, a metal thin film layer, and the configuration that carried out the laminating of the ITO one by one -- having -- in addition -- and since it is ITO used from the former, touching organic layers, such as an electron hole transportation layer (C) which consists of a luminous layer (D) which consists of an organic compound, and an organic compound, does not influence impregnation of an electron hole. A metal thin film layer is put with an ITO thin film for controlling the improvement in stability of a metal thin film layer, and reflection of the light by the metal thin film layer.

[0020] A thing excellent in stability when specific resistance considers as a thin

film low as an ingredient which can be used for a metal thin film layer in this invention is desirable. As a concrete ingredient, those alloys, such as silver, gold, copper, nickel, palladium, platinum, cobalt, a rhodium, iridium, iron, manganese, chromium, molybdenum, a tungsten, vanadium, niobium, a tantalum, titanium, a zirconium, a scandium, an yttrium, aluminum, a gallium, an indium, tin, and zinc, are mentioned. Since the organic electroluminescent element equipped with the anode plate in which sheet resistance is low, and is high permeability, and endurance is further remarkably especially when the alloy of silver, silver, a golden alloy and silver, and copper, or silver and the alloy of palladium are used is obtained, it is used preferably. As weight concentration of components other than the silver of an alloy, about 1 - 30% is desirable.

[0021] What is necessary is just to set the thickness of a metal thin film layer as the range in which the sheet resistance needed as an anode plate of an organic electroluminescent element and light permeability are obtained. Although it changes also with ingredients of the metal to be used, the thickness is usually 5nm - 30nm. Since the value which an electric resistance value can use as an anode plate if thickness is too thin is exceeded, light permeability will fall if too conversely thick, and transparency is spoiled, it is not desirable.

[0022] What is necessary is to acquire the stability of a metal thin film layer and just to set the thickness of the ITO layer which puts a metal thin film layer as the

thickness which can control reflection of the light. Although the thickness is influenced by the thickness of a metal thin film layer, it is specifically 10nm - 400nm. Since light permeability falls, or flexibility will fall when a film-like macromolecule Plastic solid is used for a base if too conversely thick [ if thickness is too thin the improvement in stability of a metal thin film layer will not be found, but ], it is not desirable to spend membrane formation time amount in vain, and to thicken this layer.

[0023] There is especially no limit in the atomic composition of an ITO layer. Usually, the weight ratio of indium oxide (chemical formula:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) and the tin oxide (chemical formula:  $\text{SnO}_2$ ) is 97:3 to about 40:60.

[0024] The formation approach of the metal thin film layer in this invention and the thin film layer which consists of oxide of an indium and tin should just be based on the technique in which vacuum evaporation technique, the ion plating method, the sputtering method, etc. are conventionally well-known. The vacuum deposition method is suitable for forming a metal thin film layer, and can use a desired metal for the source of vacuum evaporation, and a metal thin film layer can be obtained simple by carrying out heating evaporation by resistance heating, electron beam heating, etc. Moreover, by the ion plating method, since it vapor-deposits in the oxygen plasma, the alloy of an indium and tin or the oxide of an indium and tin can be used for a raw material, heating evaporation

can be carried out with an electron beam etc., and the thin film layer which consists of the oxide can be obtained. When using the sputtering method, a desired ingredient is used for a target and the DC-sputtering method and RF-sputtering method for having used inert gas, such as an argon and neon, for sputtering gas can be used.

[0025] In case the ITO film is formed by the sputtering method, in order to reduce an electric resistance value, oxygen gas is mixed in sputtering gas. Even if it uses any of an indium tin alloy, or an indium oxide and a tin-oxide sintered compact for a target, the electric resistance value of the ITO film formed by mixing the oxygen gas of optimum dose turns into the minimum value. This situation is hung up over ( drawing 5 ). It is In 2O3 to a polyethylene terephthalate film and a target in a base. : It is drawing which plotted change of the specific resistance of the ITO film formed when using the mixed gas of an argon and oxygen for SnO<sub>2</sub> (weight ratio 80:20) and sputtering gas and changing the amount of mixing of oxygen. In this case, the total pressure of an argon and oxygen mixed gas is 0.266Pa (2mTorr), and especially the base is not heated. This graph shows that the rate of oxygen tension in case specific resistance is min is 0.004Pa (0.03mTorr).

[0026] Moreover, ( drawing 6 ) is the result of performing same examination using another sputtering system. It is In 2O3 to a polyethylene terephthalate film

and a target in a base. : It is drawing which plotted change of the specific resistance of the ITO film formed when using the mixed gas of an argon and oxygen for SnO<sub>2</sub> (weight ratio 80:20) and sputtering gas and changing the amount of mixing of oxygen. In this case, the total pressure of an argon and oxygen mixed gas is 0.6Pa, and especially the base is not heated. This graph shows that the time of 3% can obtain the minimum specific resistance on this formation condition.

[0027] The ITO film in this invention may mix the oxygen gas of an amount with which the electric resistance value usually performed serves as min. However, in that case, the indium oxide in the ITO film contains the oxygen deficiency, and is usually In<sub>2</sub>O<sub>3-X</sub>. Become and a loss will be suffered only x by oxygen. In the condition with many oxygen deficiencies, the ITO layer is unstable and degradation tends to produce it between the organic layers which are in contact with this layer. Therefore, it is better to lessen an oxygen deficiency, in order to control degradation by the increase of the stability of this layer, and the interface.

[0028] According to the place which this invention persons examined, in order to obtain the ITO film with few oxygen deficiencies, it is desirable to make [ many / as follows sufficiently ] the amount of the oxygen gas which sputtering gas is made to mix, namely, to make it into "the bottom of a hyperoxia concentration ambient atmosphere." "The bottom of a hyperoxia concentration ambient



atmosphere" said to this invention means the ambient atmosphere which has an oxygen density higher than the oxygen density from which the minimum electric resistance value is acquired at least. It found out that the amorphous film which has high stability could do the ITO film which carried out sputtering and which was formed under the ambient atmosphere of a high oxygen density although an electric resistance value becomes high. In the case of ( drawing 5 ), since the minimum electric resistance value of the ITO film, i.e., specific resistance, is a time of oxygen tension being 0.004Pa (0.03mTorr), bottom of [hyperoxia ambient atmosphere" means the ambient atmosphere in which oxygen tension exceeds 0.004Pa (0.03mTorr). In the case of ( drawing 6 ), since the minimum electric resistance value of the ITO film, i.e., specific resistance, is min when the percentage that oxygen tension occupies to total pressure is 3%, "the bottom of a hyperoxia concentration ambient atmosphere" says the ambient atmosphere in which the rate exceeds 3%. The effectiveness that the ITO film formed under those ambient atmospheres controls degradation by the interface with an organic layer is acquired. Since an anode plate low enough is obtained about the electric resistance value of the whole anode plate by the laminating with a metal thin film layer at this time, there is especially no need of making low the electric resistance value of the ITO film itself.

[0029] The amorphous thing of the ITO film (c) which touches an organic layer at

least in this invention is desirable. If the ITO film serves as a crystalline substance, nonuniformity will arise in current distribution, and degradation from the part into which many currents flow will arise early at the time of continuation of luminescence. In the membrane formation "under a hyperoxia ambient atmosphere", unless membrane formation temperature was made high, it found out that the ITO film obtained became amorphous. [ above-mentioned ] The membrane formation temperature from which the ITO film serves as a crystalline substance is about 200 degrees C or more. In addition, the membrane formation "under a hyperoxia concentration ambient atmosphere" is sufficient as the ITO film (a) which touches a transparent base.

[0030] An "amorphous substance" means the film with which  $\text{In}_2\text{O}_3$  peak (222) is not observed by  $2\theta=30^\circ$ - $31^\circ$ , and  $\text{In}_2\text{O}_3$  peak (400) is not observed by  $2\theta=35^\circ$ - $36^\circ$  here to the X diffraction (X-ray Diffraction:XRD) pattern which measured the ITO film by the  $2\theta$  method. The indices of crystal plane as used in the field of [ are here (222) and (400) ] a crystallography are expressed. A crystalline substance and the XRD pattern of the amorphous ITO film are hung up over ( drawing 7 ) (it measures by  $\text{CuK}\alpha$  rays). Here, a glass plate is used for a base and the membrane formation temperature of 250 degrees C and the amorphous ITO film form the ITO film of a crystalline substance at a room temperature. Moreover, each

thickness of the ITO film is 50nm.

[0031] A well-known ingredient can be conventionally used for the electron hole transportation layer which consists of an organic compound, the luminous layer which consists of an organic compound, and the ingredient used for cathode. If attached to these, it is indicated by "the electronic ingredient: February, 1996 issue and 22 pages - 26 pages" at the detail.

[0032] If the ingredient which can be used for each layer is mentioned concretely, since the compound of an electron hole transportation layer and a diamine system which consists of (1) organic compound is excellent in electron hole transportation ability, the many can be used for it as an electron hole transportation layer. Especially, it is especially N, N'-diphenyl-N, and N' - (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, and 4'-diamine (abbreviated name: TPD) are excellent in electron hole transportation ability, and are widely used as electron hole transportation material.

[0033] (2) The luminous layer low-molecular system and aluminum quinolinol complex which consists of an organic compound (8-hide ROKISHI quinoline aluminum) (abbreviated name: Alq3)

- 1, 2, 3, 4, 5-PENTA phenyl -1, 3-cyclopentadiene (abbreviated-name-PCP)

- 2-(4-BIFENIIRIRU)-5-(4-t-butyl FENIIRU)- 1, 3, and 4-OKISA diazole (abbreviated-name-BD)

- N and N'-screw (2, 5-G t-buthylphenyl) - 3, 4, 9, 10-perylene dicarboxyimide  
(abbreviated name: BPPC)

A conjugation giant-molecule system and poly para-phenylene vinylene  
(abbreviated name: PPV)

- Pori (2-methoxy-5-(2' ethyl EKISOKISHI)-1, 4-PARAFENIREMBINIREN  
(abbreviated name: MEH-PPV))

- Pori (3-alkyl thiophene) (abbreviated-name-AT)

- Pori (9 and 9-JIARUKI sill fluorene) (abbreviated-name-DAF)

- Pori (PARAFENIREN) (abbreviated name: PPP)

A giant-molecule dispersed system and Pori (N-vinylcarbazole)  
(abbreviated-name :P VK.)

- 2, a 5-bis(5-t-butyl -2, 5-benzoOKISAZOIRU) thiophene (abbreviated name:  
BBOT)

- Zinc Screw-benzothiazole Phenolate (abbreviated name: ZnBTZ)

[0034] (3) There are cathode and magnesium, a silver alloy and magnesium, an alloy of aluminum, etc. Formation of these layers should just be conventionally based on physical vapor growth, such as a well-known vacuum deposition method and ionization vacuum deposition, the wet method dried after making a suitable solvent distribute a desired ingredient and applying by the technique of a spin coat etc. the thickness of these layers -- 30nm - 200nm and (1)

electron-hole transportation layer:(2) luminous-layer: -- it is 30nm - 200nm and about (3) cathode:5nm-500nm. Moreover, in order to raise luminous efficiency further, an electronic transportation layer suitable between a luminous layer and cathode may be inserted.

[0035] It will not be restricted especially if the transparent base is transparent in the field of the light in this invention. Specifically, glass and a macromolecule Plastic solid can use it suitably. Since it divides and twists and has the light thin advantage of being turnable as mentioned above when a macromolecule Plastic solid is used, it can be used especially suitably.

[0036] If a desirable giant-molecule Plastic solid is illustrated, polyethylene terephthalate (PET), a polyether ape phon (PES), a polyether ether ketone (PEEK), a polycarbonate (PC), polypropylene (PP), polyimide, an acrylic, etc. will be mentioned. As long as these macromolecules base has the to some extent smooth field which forms a transparence conductive layer, it may be tabular or may be a film-like. A tabular macromolecule base can be suitably used, when it is required, especially since it excels in dimensional stability and a mechanical strength. moreover, a high polymer film -- flexibility -- having -- \*\*\*\* -- a transparence conductive layer -- roll TSURORU -- since it can form continuously by law, when this is used, because can produce a transparent conductive base efficiently, this can also be used suitably. In this case, as for the

thickness of a film, a 10-250-micrometer thing is usually used. Since the mechanical strength as a base material runs short of the thickness of a film by 10 micrometers or less and flexibility runs short in 250 micrometers or more, it is not suitable for rolling round and using a film with a roll.

[0037] Processing which raises the adhesion over the above-mentioned film of the thin film layer which performs etching processing of sputtering processing, corona treatment, flame treatment, UV irradiation, electron beam irradiation, etc. and under coat processing to that front face beforehand, and is formed on this may be performed to these bases. Moreover, before forming a thin film layer, dust prevention, such as solvent cleaning and ultrasonic cleaning, may be performed if needed.

[0038] In addition, when the laminating of the thin film layer which consists of an element of another kind like this invention is carried out, the interface is not distinguished clearly and has usually produced counter diffusion. However, even if such counter diffusion arises, it is range which does not usually influence the engine performance.

[0039] Moreover, in order to raise the adhesion force of a base and a thin film layer, or the adhesion force between thin film layers, a suitable interlayer may be inserted between layers in the range which does not spoil the engine performance further. Moreover, in order to raise abrasion-proof nature or to raise

steam barrier property, a suitable rebound ace court layer etc. may be formed in the field of the base by the side of reverse with the principal plane which forms a laminating configuration in the range in which the engine performance is not spoiled.

[0040] The transparent conductive film obtained by the above-mentioned approach may be heat-treated in order to raise a resistance to environment (annealing). Heat treatment temperature is usually about 100-250 degrees C.

[0041] The atomic composition of the transparence conductive layer formed by the above-mentioned approach can be measured with Auger electron spectroscopy (AES), an inductively-coupled-plasma method (ICP), a Rutherford backscattering method (RBS), etc. Moreover, such thickness can be measured by the depth direction observation of Auger electron spectroscopy, cross-section observation by the transmission electron microscope, etc.

[0042]

[Example] Below, an example explains this invention concretely.

A polyethylene terephthalate film [100 micrometers in Dacron [ by Teijin, Ltd. ] O (brand name) thickness] is used for a transparence base. To the principal plane of one of these (Example 1) According to the following formation conditions The thin film layer which consists of oxide of the thin film layer [40nm] / silver thin film layer [10nm] / indium, and tin which consist of oxide of an indium and tin [40nm]

(to the above) The laminating of [60nm] (electron hole transportation layer which consists of an organic compound) / aluminum quinolinol complex (abbreviated name: Alq3) layer [30nm] (luminous layer which consists of an organic compound) / magnesium, and the silver alloy layer [80nm] (cathode) is carried out one by one. \*\*\*\*\* / diamine layer -- The organic electroluminescent element was produced. In addition, it was amorphous when the X diffraction estimated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin.

[0043] - The formation approach (1) -- the thin film layer and technique: which consists of an oxide of an indium and tin -- a magnetron DC-sputtering method and target: -- In  $2O_3$  :  $SnO_2$  sintered compact (weight ratio 80:20) and sputtering gas: -- argon: -- the oxygen [pressure ratio of 0.259Pa (1.15mTorr) : 0.007Pa(0.05mTorr)] mixed-gas [the bottom of the hyperoxia concentration ambient atmosphere in this invention --] and membrane formation rate: -- a 10 nm/min(2) silver thin film layer and technique: -- a magnetron DC-sputtering method and target: -- silver (99.9% of purity)

- Sputtering gas : argon [the pressure of 0.266Pa (2mTorr)]

Membrane formation rate : - 20 nm/min (3) -- a diamine layer and technique: -- vacuum heating vacuum deposition and source of vacuum evaporation: -- diamine and membrane formation rate: -- a 120 nm/min(4) aluminum quinolinol



complex layer and technique: -- vacuum heating vacuum deposition and source of vacuum evaporation: -- an aluminum quinolinol complex and membrane formation rate: -- 120 nm/min (5) -- magnesium, a silver alloy layer, and technique: -- vacuum heating vacuum deposition and source of vacuum evaporation: -- the duality of magnesium and silver -- the thickness of each layer was changed by the thing which are a source of vacuum evaporation, and membrane formation rate: 200 nm/min and for which membrane formation time amount is controlled.

[0044] (Example 2) forming the oxide layer of an indium and tin -- sputtering gas -- an argon and oxygen [with a pressure ratio of 0.253Pa (1.90mTorr) 0.013Pa (0.10mTorr)] mixed gas [the bottom of the hyperoxia concentration ambient atmosphere in this invention] The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 1 except having used. In addition, it was amorphous when the X diffraction estimated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin.

[0045] (Example 3) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 1 in sputtering gas forming the oxide layer of an indium and tin except having used an argon and oxygen [with a pressure ratio of 0.262Pa (1.97mTorr) 0.004Pa (0.03mTorr)] mixed gas. In addition, it was amorphous when the X diffraction estimated the crystallinity of the thin film layer

which consists of an oxide of an indium and tin.

[0046] (Example 1 of a comparison) A laminating configuration [60nm] (electron-hole transportation layer which consists of an organic compound) / aluminum quinolinol complex (abbreviated name: Alq3) layer [30nm] (luminous layer which consists of an organic compound) / magnesium and a silver-alloy layer an oxide-layer [80nm] anode plate / diamine layer layer [80nm] of an indium and tin The sputtering gas of the thin film layer which considers as (cathode) and consists of an oxide of an indium and tin The conditions to which resistivity becomes the smallest (the organic electroluminescent element was produced by the same technique as an example 1 except having considered as an argon and oxygen [: with a pressure ratio of 0.262Pa (1.97mTorr) 0.004Pa (0.03mTorr)).)

[0047] The following technique estimated the engine performance of the produced organic electroluminescent element like the above.

(1) Impressed the direct current voltage of 10V between a luminescence brightness anode plate and cathode, the organic electroluminescent element was made to emit light, and luminescence brightness was measured by luminance-meter:LS-110 by Minolta Co., Ltd.

(2) In the luminescence endurance room temperature of 40 degrees C, and the ambient atmosphere of 80% of relative humidity, the direct current voltage of

10V was impressed between an anode plate and cathode, and luminescence was continued for the organic electroluminescent element. Luminescence brightness made time amount used as one half of initial brightness the half line of luminescence brightness, and considered as the life of the component. The above result is hung up over (Table 1).

[0048]

[Table 1]

表 1

	初期輝度 (c d / m <sup>2</sup> )	半減時間 (h o u r)
実施例 1	5 5 0	9 0 0 0
実施例 2	4 8 0	1 2 0 0 0
実施例 3	6 0 0	5 0 0 0
比較例 1	1 9 0	5 0 0

[0049] In (Table 1), the organic electroluminescent element of this invention article has high initial brightness, and brightness half line also shows excelling in long endurance. Moreover, by using the thin film layer which consists of an oxide of the indium and tin which touch an organic layer at least as the stable amorphous film formed under the hyperoxia concentration ambient atmosphere shows that what was more excellent in endurance is obtained like examples 1

and 2.

[0050] A polyethylene terephthalate film [125 micrometers in HSA (brand name) thickness by Teijin, Ltd.] is used for a transparency base. To the principal plane of one of these (Example 4) According to the following formation conditions The thin film layer which consists of oxide of the thin film layer [40nm] / silver thin film layer [10nm] / indium, and tin which consist of oxide of an indium and tin [40nm] (to the above) The laminating of [75nm] (electron hole transportation layer which consists of an organic compound) / aluminum quinolinol complex (abbreviated name: Alq3) layer [60nm] (luminous layer which consists of an organic compound) / magnesium, and the silver alloy layer [80nm] (cathode) is carried out one by one. \*\*\*\*\* / TPD layer -- The organic electroluminescent element was produced. In addition, the anode plate was sheet resistance 5ohm/\*\*, and 90% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0051] - the thin film layer and technique: which consists of an oxide of the formation approach (1) indium and tin -- a magnetron DC-sputtering method and target: -- In 2O3 : SnO2 sintered compact (weight ratio 80:20) and sputtering gas: -- argon: -- oxygen (oxygen tension to total pressure of 0.6Pa is 3% comparatively) mixed gas, and membrane formation rate: -- a 15 nm/min(2)

silver thin film layer and technique: -- a magnetron DC-sputtering method and target: -- silver (99.9% of purity)

- Sputtering gas : argon (pressure of 0.6Pa)

0. membrane formation rate: -- a 16 nm/min(3) TPD layer and technique: --

vacuum heating vacuum deposition and source of vacuum evaporation: -- TPD

and membrane formation rate: -- a 0.3 nm/min(4) aluminum quinolinol complex

layer and technique: -- vacuum heating vacuum deposition and source of

vacuum evaporation: -- an aluminum quinolinol complex and membrane

formation rate: - 3 nm/min(5) magnesium, a silver alloy layer, and technique: --

vacuum heating vacuum deposition and source of vacuum evaporation: -- the

duality of magnesium and silver -- the thickness of each layer was changed by

the thing which are a source of vacuum evaporation, and membrane formation

rate: 1 nm/min and for which membrane formation time amount is controlled.

[0052] (Example 5) For forming the oxide layer of an indium and tin, they are an

argon and oxygen (oxygen tension to total pressure of 0.6Pa is 4%

comparatively) mixed-gas [to sputtering gas. Bottom of hyperoxia concentration

ambient atmosphere] in this invention The organic electroluminescence emitter

was produced by the same technique as an example 1 except having used. In

addition, the anode plate was sheet resistance 6ohm/\*\*, and 87% of

transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer

which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0053] (Example 6) For forming the oxide layer of an indium and tin, they are an argon and oxygen (oxygen tension to total pressure of 0.6Pa is 5% comparatively) mixed-gas [to sputtering gas. Bottom of hyperoxia concentration ambient atmosphere] in this invention The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 1 except having used. In addition, the anode plate was sheet resistance 8ohm/\*\*, and 82% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0054] (Example 7) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 4 except having made into 18 nm/min the membrane formation rate which used the silver-golden (weight ratio 95:5) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 8ohm/\*\*, and 88% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0055] (Example 8) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 5 except having made into 18 nm/min the

membrane formation rate which used the silver-golden (weight ratio 95:5) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 9ohm/\*\*, and 87% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0056] (Example 9) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 6 except having made into 18 nm/min the membrane formation rate which used the silver-golden (weight ratio 95:5) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 11ohm/\*\*, and 85% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0057] (Example 10) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 4 except having made into 20 nm/min the membrane formation rate which used the silver-copper (weight ratio 90:10) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 13ohm/\*\*, and 79% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0058] (Example 11) The organic electroluminescence emitter was produced by

the same technique as an example 5 except having made into 20 nm/min the membrane formation rate which used the silver-copper (weight ratio 90:10) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 14ohm/\*\*, and 78% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0059] (Example 12) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 6 except having made into 20 nm/min the membrane formation rate which used the silver-copper (weight ratio 90:10) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 16ohm/\*\*, and 78% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0060] (Example 13) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 4 except having made into 19 nm/min the membrane formation rate which used the silver-palladium (weight ratio 95:5) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 9ohm/\*\*, and 77% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.



[0061] (Example 14) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example 5 except having made into 19 nm/min the membrane formation rate which used the silver-palladium (weight ratio 95:5) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 10ohm/\*\*, and 77% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0062] (Example 15) The organic electroluminescence emitter was produced by the same technique as an example. 6 except having made into 19 nm/min the membrane formation rate which used the silver-palladium (weight ratio 95:5) alloy instead of the silver thin film layer. In addition, the anode plate was sheet resistance 11ohm/\*\*, and 76% of transmission, and when they evaluated the crystallinity of the thin film layer which consists of an oxide of an indium and tin by the X diffraction, it was amorphous.

[0063] (Example 2 of a comparison) a laminating configuration -- oxide layer [80nm] (anode plate) / TPD layer of an indium and tin -- the organic electroluminescent element was produced by the same technique as an example 1 except having considered as [75nm] (electron hole transportation layer which consists of an organic compound) / aluminum quinolinol complex (abbreviated name: Alq3) layer [65nm] (luminous layer which consists of an

organic compound) / magnesium, and a silver alloy layer [80nm] (cathode). In addition, anode plates were sheet resistance 61ohm/\*\*, and 91% of permeability.

[0064] The following technique estimated the engine performance of the produced organic electroluminescent element like the above.

(1) Current density is 10mA/cm<sup>2</sup> between a luminescence brightness anode plate and cathode. Impressed direct current voltage, the organic electroluminescent element was made to emit light so that it may become, and luminescence brightness was measured by luminance-meter:LS-110 by Minolta Co., Ltd.

(2) Current density is 10mA/cm<sup>2</sup> between an anode plate and cathode in the luminescence endurance room temperature of 40 degrees C, and the ambient atmosphere of 80% of relative humidity. Direct current voltage was impressed and luminescence was continued for the organic electroluminescent element so that it might become. Luminescence brightness made time amount used as one half of initial brightness the half line of luminescence brightness, and considered as the life of the component. It hangs up, Table 2 As a result of being above (Table 3).

[0065]

[Table 2]

表 2

	初期輝度 (c d / m <sup>2</sup> )	シート抵抗 (Ω / □)
実施例 4	5 0 0 0	5
実施例 5	4 0 0 0	6
実施例 6	3 5 0 0	8
実施例 7	4 0 0 0	8
実施例 8	3 0 0 0	9
実施例 9	2 0 0 0	1 1
実施例 1 0	2 5 0 0	1 3
実施例 1 1	2 0 0 0	1 4
実施例 1 2	1 5 0 0	1 6
実施例 1 3	3 0 0 0	9
実施例 1 4	2 5 0 0	1 0
実施例 1 5	2 0 0 0	1 1
比較例 2	1 6 0	6 1

[0066]

[Table 3]

表 3

	半減時間 (h o u r)	酸素分圧の割合 (%)
実施例 4	3 0 0	3
実施例 5	5 0 0	4
実施例 6	7 0 0	5
実施例 7	9 0 0	3
実施例 8	1 0 0 0	4
実施例 9	1 1 0 0	5
実施例 1 0	1 0 0 0	3
実施例 1 1	1 1 0 0	4
実施例 1 2	1 3 0 0	5
実施例 1 3	1 0 0 0	3
実施例 1 4	1 2 0 0	4
実施例 1 5	1 3 0 0	5
比較例 2	3 0 0	3

[0067] From (Table 2), the organic electroluminescent element of this invention is understood that initial brightness is high. Moreover, as for the organic electroluminescent element of this invention, (Table 3) shows that brightness half line is also excellent in long endurance. When the organic electroluminescent element which was excellent in initial brightness when silver was especially used for a metal thin film layer from (Table 2) and (Table 3) uses

the alloy of silver and gold, it turns out the organic electroluminescent element excellent in initial brightness and luminescence endurance, and that the organic electroluminescent element which was excellent in especially luminescence endurance by using the alloy of silver and copper, or silver and the alloy of palladium was obtained.

[0068]

[Effect of the Invention] The thin film layer which becomes the anode plate of an organic electroluminescent element from the oxide of an indium and tin substantially in this invention (a), a metal thin film layer (b) -- substantial -- the oxide of an indium and tin -- since -- the becoming thin film layer (c) -- a/b/c -- by considering as the layered product formed in sequence When a macromolecule Plastic solid is used as a base, the organic electroluminescent element initial brightness excelled [ electroluminescent element ] also in luminescence endurance highly can be obtained.

[0069] Moreover, the organic electroluminescent element which is more excellent in luminescence endurance can be obtained by making it the bottom of the hyperoxia concentration ambient atmosphere to which the concentration of the oxygen which makes argon gas contain the sputtering gas when forming the oxide layer of an indium and tin was made to increase.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view showing an example of an organic electroluminescent element

[Drawing 2] The sectional view showing an example of an organic electroluminescent element

[Drawing 3] The sectional view. showing an example of the organic electroluminescent element of this invention

[Drawing 4] The sectional view showing an example of the organic electroluminescent element of this invention

[Drawing 5] The graph which shows the specific resistance of the ITO film produced with the SUPPATA ring, and relation with a sputtering gas oxygen density

[Drawing 6] The graph which shows the specific resistance of the ITO film produced with the SUPPATA ring, and relation with a sputtering gas oxygen density

[Drawing 7] Drawing of the X diffraction pattern of the amorphous ITO film and the ITO film of a crystalline substance

[Description of Notations]

10 Cathode

20 Anode Plate

21 Thin Film Layer Which Consists of an Oxide of Indium and Tin (C)

22 Metal Thin Film Layer (B)

23 Thin Film Layer Which Consists of an Oxide of Indium and Tin (a)

30 Luminous Layer Which Consists of an Organic Compound

40 Electron Hole Transportation Layer Which Consists of an Organic Compound

50 Electronic Transportation Layer Which Consists of an Organic Compound

80 Transparent Base